



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |                        |   |                        |    |            |                       |    |  |
|---|------------------------|---|------------------------|----|------------|-----------------------|----|--|
| <b>(51) 国際特許分類5</b><br><b>C08J 5/00</b>   | <b>A1</b>              | <b>(11) 国際公開番号</b><br><b>WO 90/12839</b><br><br><b>(43) 国際公開日</b><br>1990年11月1日(01.11.1990) |                        |    |            |                       |    |  |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00495</p> <p>(22) 国際出願日 1990年4月17日(17. 04. 90)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平1/96346</td> <td>1989年4月18日(18. 04. 89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平2/84843</td> <td>1990年4月2日(02. 04. 90)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)</p> <p>三井東圧化学株式会社<br/> (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED)<br/> [JP/JP]<br/> 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人(米国についてののみ)</p> <p>浅沼 正(ASANUMA, Tadashi)[JP/JP]<br/> 〒592 大阪府高石市取石3丁目4-1-133 Osaka, (JP)</p> <p>潮村哲之助(SHIOMURA, Tetsunosuke)[JP/JP]<br/> 〒151 東京都渋谷区代々木4-22-1-304 Tokyo, (JP)</p> <p>内川進隆(UCHIKAWA, Nobutaka)[JP/JP]<br/> 〒592 大阪府高石市東羽衣6丁目21-4 Osaka, (JP)</p> <p>佐々木建世(SASAKI, Tateyo)[JP/JP]<br/> 〒592 大阪府高石市綾園2-2-23 Osaka, (JP)</p> <p>井上武夫(INOUE, Takeo)[JP/JP]<br/> 〒586 大阪府河内長野市木戸町1731-238 Osaka, (JP)</p> |                        | 特願平1/96346  | 1989年4月18日(18. 04. 89) | JP | 特願平2/84843 | 1990年4月2日(02. 04. 90) | JP | <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 若林 忠(WAKABAYASHI, Tadashi)<br/> 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階<br/> Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国</p> <p>AT(欧州特許), AU, BE(欧州特許), BR, CA, CH(欧州特許),<br/> + DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許),<br/> GB(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許),<br/> NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| 特願平1/96346  | 1989年4月18日(18. 04. 89) | JP  |                        |    |            |                       |    |  |
| 特願平2/84843  | 1990年4月2日(02. 04. 90)  | JP  |                        |    |            |                       |    |  |
| <p><b>(54) Title: SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE MOLDING AND METHOD OF PRODUCING THE SAME</b></p> <p><b>(54) 発明の名称</b> シンジオタクチックポリプロピレン成形体およびその製造方法</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>A highly rigid, impact-resistant molding, for which the melting point assignable to a syndiotactic polypropylene as measured by differential scanning thermal analysis at a temperature rise rate of 10°C/min gives a single peak, is produced by melt molding a substantially syndiotactic homopolymer of propylene, a substantially syndiotactic copolymer thereof with a small amount of another olefin, or a mixture thereof with a small amount of a substantially isotactic polypropylene, followed by heat treatment.</p>   |                        |   |                        |    |            |                       |    |  |

(57) 要約

本発明によって実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体またはそれらと少量の実質的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの混合物を加熱溶融成形した後、加熱処理することにより示差走査熱分析法によって10℃/minで昇温して測定したシンジオタクチック構造のポリプロピレンに帰属される融点を実質的に単一ピークである成形体およびその製造方法が提供される。この成形体は高い剛性と耐衝撃性を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|              |                |           |
|--------------|----------------|-----------|
| AT オーストリア    | ES スペイン        | MG マダガスカル |
| AU オーストラリア   | FI フィンランド      | ML マリ     |
| BB バルバドス     | FR フランス        | MR モーリタニア |
| BE ベルギー      | GA ガボン         | MW マラウイ   |
| BF ブルキナ・ファソ  | GB イギリス        | NL オランダ   |
| BG ブルガリア     | GR ギリシャ        | NO ノルウェー  |
| BJ バナン       | HU ハンガリー       | RO ルーマニア  |
| BR ブラジル      | IT イタリア        | SD スーダン   |
| CA カナダ       | JP 日本          | SE スウェーデン |
| CF 中央アフリカ共和国 | KP 朝鮮民主主義人民共和国 | SN セネガル   |
| CG コンゴ       | KR 大韓民国        | SU ソビエト連邦 |
| CH スイス       | LI リヒテンシュタイン   | TD チャード   |
| CM カメルーン     | LK スリランカ       | TG トーゴ    |
| DE 西ドイツ      | LU ルクセンブルグ     | US 米国     |
| DK デンマーク     | MC モナコ         |           |

## 明 細 書

シンジオタクチックポリプロピレン成形体およびその製造方法

## 技 術 分 野

本発明はシンジオタクチックポリプロピレン成形体  
5 およびその製造方法に関する。詳しくは、比較的タク  
ティシティーの高いシンジオタクチックポリプロピレ  
ン単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンと  
の共重合体またはそれらとアイソタクチックポリプロ  
ピレンとの混合物を成形して得られる剛性と耐衝撃性  
10 のバランスに優れた成形体およびその製造方法に関す  
る。

## 背 景 技 術

シンジオタクチックポリプロピレンについては古く  
よりその存在は知られていた。従来のバナジウム化合  
15 物とエーテル化合物および有機アルミニウム化合物か  
らなる触媒の存在下に低温重合することにより得られ  
る重合体は、シンジオタクティシティーが悪く、エラ  
ストマー的な特性を有すると言われていた。しかしな  
がら、このエラストマー的な特性は、本来的なシンジ  
20 オタクチックポリプロピレンの特徴を表しているとは  
言い難いものである。最近になって、J.A. EWENらによ  
り、非対称な配位子を有する遷移金属化合物とアルミ

ノキサンからなる触媒によって、シンジオタクチックペンタッド分率が0.7を越えるようなタクティシティーの良好なポリプロピレンが得られることが初めて発見された (J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。

5       本発明者らの研究によれば、上記の方法で得られたシンジオタクチックポリプロピレン、実質的にシンジオタクチック構造を有するプロピレンと他のオレフィンとの共重合体またはそれらと少量の実質的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの混合物を、  
10       通常の成形方法により成形した成形物は、比較的耐衝撃性に優れているものの、剛性が充分とは言えないことが見出された。

#### 発 明 の 開 示

15       本発明の目的は優れた耐衝撃性を損なうことなく、高い剛性を有する成形体およびその製造方法を提供することにある。

20       上記した本発明の1つの目的は、実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体またはそれらと少量の実質的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの混合物を加熱溶融成形した後、加熱処理することにより示差走査熱分析法によって10℃/minで昇温して測定したシンジオタクチック構造のポリプロピレンに帰属される融点を実質的に単一ピーク

である成形体の提供によって達成される。

本発明の他の1つの目的は、実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体またはそれら  
5 と少量の実質的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの混合物を加熱溶融成形した後、加熱処理することの特徴とするシンジオタクチックポリプロピレン成形体の製造方法の提供によって達成される。

上記した本発明の成形体は極めて透明性が良好であり、しかも物性バランスに優れ工業的に極めて価値がある。  
10

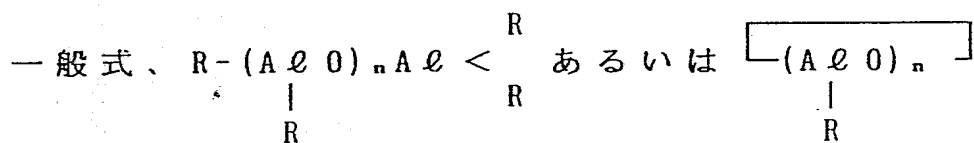
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体を製造するのに用いられる  
15 触媒としては、上記文献に記載された化合物が例示できるが、異なる構造の触媒であっても、プロピレンの単独重合を行ったときシンジオタクチックペンタッド分率が0.7以上のポリプロピレンを製造することができる触媒系であれば利用できる。  
20

本発明において実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体とは、 $^{13}\text{C}$ -NMRでトリクロロベンゼン中で135℃で測定した時テトラメチルシランを基準として、約20.2ppmにあらわれるシンジオ

タクチックペンタッド構造に帰属されるメチル基のピークが全メチル基のピークの総和に対し0.5以上、より好ましくは0.7以上であるような高度にシンジオタクチック構造を有するものであり、室温のトルエンに可溶な部分が10wt%以下であるような結晶性のポリプロピレンを示す。また共重合体においては、プロピレン以外のモノマーを20wt%以下含有し、同様に測定した<sup>13</sup>C-NMRで約20.2ppmにあらわれるピークの強度が全プロピレンのメチル基に帰属されるピーク強度の0.3以上、より好ましくは0.5以上であるような高度にシンジオタクチック構造を有するものを示す。

本発明において上記した重合体を製造するのに有用な非対称な配位子を有する遷移金属化合物としては、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ハフニウムジクロリド、イソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロリドなどが例示され、またアルミノキサンとしては、



（式中Rは炭素数1～3の炭化水素残基）で表される化合物が例示できる。特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10から100のものが利用される。上記遷移金属化合物に対するア

ルミノキサンの使用割合は、10～1000000 モル倍、通常50～5000モル倍である。

重合条件については、特に制限はなく、不活性媒体を用いる溶媒重合法、あるいは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。重合温度としては $-100 \sim +200$  °C、重合圧力としては常圧 $\sim 100$  kg/cm<sup>2</sup>で行うのが一般的である。好ましくは $-100 \sim +100$  °C、常圧 $\sim 50$  kg/cm<sup>2</sup>である。

ここでプロピレンとの共重合に用いられる他のオレフィンとしては、エチレンあるいは炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンが例示でき、具体的にはブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1などの直鎖状 $\alpha$ -オレフィンが例示され、さらに3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐状 $\alpha$ -オレフィンが例示される。

プロピレンと少量の他のオレフィンの共重合体に占める割合としては、通常、20wt%以下、好ましくは15wt%以下の条件で重合される。20wt%を越える場合は、成形体の剛性が低下し好ましくない。

本発明における単独重合および共重合に際しては、通常、一段重合で行われ、こうして得られた重合体は

分子量分布が狭く、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより135℃で測定した重量平均分子量と数平均分子量の比（以下、 $MW/MN$ と略記する）は、通常1.5～3.5程度である。しかしながら、2種の遷移金属化合物、例えばジルコニウム化合物とハフニウム化合物などを用いたり、分子量の異なるものを2種以上混合するなどして3.5以上15程度までの広い分子量分布のものを製造することができ、本発明においては分子量分布のどのようなものも利用することができる。

本発明において用いられる重合体の好ましい分子量としては、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度として0.1～10好ましくは0.5～5.0の範囲である。

本発明においては、またシンジオタクチックポリプロピレンまたはシンジオタクチックポリプロピレン共重合体の一部を例えば50wt%未満好ましくは40重量%以下の範囲でアイソタクチック構造のポリプロピレンに代替することもでき、こうすることでより高剛性の成形物を得ることも可能である。この場合に採用されるアイソタクチックポリプロピレンとしては、市場で入手し得る種々の銘柄を利用することができ、いわゆる高立体規則性のポリプロピレンを与える三塩化チタン系あるいは四塩化チタンをハロゲン化マグネシウムに担持したものなどで合成可能であり、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.90以上の



ものが好ましく利用され、上述の条件で測定した極限  
粘度として0.1～10好ましくは0.5～5程度のものが  
利用できる。この方法においてアイソタクチック構造  
のポリプロピレンの量が50wt%を越える場合は耐衝撃  
5 性が不良となる。

上記した本発明の実質的にシンジオタクチックであ  
るポリプロピレン単独重合体、プロピレンと少量の $\alpha$ -  
オレフィンとの共重合体またはそれらと少量の実質  
的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの  
10 混合物は、ついで加熱溶融し特定の形状に成形され  
る。成形方法としては特に制限は無く、押出成形法、  
射出成形法が採用できる。

上記の一般的成形方法において採用される成形温度  
条件は、例えば射出成形における押出機内溶融ゾーン  
15 の最高温度が150～300℃、押出機ダイス温度が15～  
250℃、成形物の50℃までの冷却所要時間は通常30秒  
～数分の範囲であり、射出成形における50℃までの冷  
却時間は通常数秒～数分の範囲である。

本発明において重要なのは成形体を成形した後、加  
20 熱処理することであり、こうすることで成形体を示差  
走査熱分析法によって10℃/minで昇温して測定した  
時の融点のうちシンジオタクチック構造のポリプロピ  
レンに帰属される融点が実質的に単一ピークである成  
形体が得られる。かくして剛性に優れた成形物とする

ことが可能である。

ここで、シンジオタクチックポリプロピレンに帰属される融点は、通常の測定条件、即ち示差走査熱分析法によって一度 250℃ でポリマーを溶融した後 10℃ / min で 30℃ まで降温して結晶化温度を測定し、次いで  
5 再び 10℃ / min で昇温して融点を測定するか、或いは熱処理することなく通常の成形を行ったものを 10℃ / min で昇温して測定したとき観察される融点（2～3 本観測される）の高温側の融点に近い温度に観測される。  
10

本発明で採用される加熱処理の温度条件は、50℃ 以上好ましくは 80℃ 以上ないし成形物の融点未満の温度であり、加熱時間は重合体の融点と加熱温度によって好ましい範囲が異なるので特定できないが、数秒～数十時間の範囲である。温度が高ければ高いほど、短時間の加熱で十分であり、例えば厳密な温度制御が可能であれば融点の 1～5℃ 低い温度では 1 分～5 時間で十分であるが、融点より 70℃ 以上低い温度、プロピレンの単独重合体の時には 80℃ 以下の低温では数十時間加熱する必要がある、特に 50℃ 以下では数日～数ヶ月加熱しても特性の向上が認められず実用的でない。また必要以上に長時間加熱しても特性がより向上することはない。

このような事情から、必要な加熱時間は、前記シン

ジオタクチック構造のポリプロピレンに帰属される融点  
5 点が単一ピークになるのに十分な時間として与えられる。  
通常 90～165 °C、好ましくは 100 ～155 °C の温度  
で数秒～180 分、好ましくは数十秒～180 分、より好  
ましくは数分～180 分加熱処理することが好ましい。

本発明の加熱処理においては、成形体を成形したの  
ち必ずしも 50°C 以下に冷却する必要はなく、上記の好  
ましい温度範囲で加熱処理する方法でも本発明の目的  
を達成することが可能である。

10 本発明の上記した重合体の成形においては ポリオ  
レフィンの成形において通常用いられる酸化防止剤、  
紫外線吸収剤および核剤などを同時に混合して用いて  
も良い。この際用いられる造核剤としては、該シンジ  
ジオタクチックポリプロピレンの結晶化温度を上昇させ  
15 ることができるものであればどのようなものでも使用  
可能であり、通常、シンジジオタクチックポリプロピ  
レンより融点が高く、しかもシンジジオタクチックポリ  
プロピレンとの接触エネルギーの小さいものが使用で  
き、アイソタクチックポリプロピレン用の造核剤も使  
20 用することができる。例えば、安息香酸の塩、ベンジ  
リデンソルビトール類、燐酸エステル類、あるいは、  
ポリビニルシクロヘキサン、ポリ 3-メチルブテ  
ン、結晶性ポリスチレン、トリメチルビニルシランな  
どの融点の高いポリオレフィン類が好ましく使用で

き、また、タルク、カオリン、マイカ等の無機化合物も好ましく利用できる。これらの造核剤の使用量は造核剤の種類によってその量は異なるが通常0.001ppm～1 wt% 程度である。

5       以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例 1

内容積 2 ℓ のオートクレーブで常法に従って合成したイソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応することで得たイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フル  
10       オレニル）ジルコニウムジクロリド 10mg、六水和硫酸銅とトリメチルアルミニウムをトルエン中で反応することで得られた重合度約 15 のメチルアルミノキサン  
1.34g をトルエン 1 ℓ に溶解し、重合圧力 2 kg/cm<sup>2</sup>  
15       -G、50℃で 1 時間重合した。反応後、未反応のプロピレンをバージした後、とり出し、30℃で濾過し、500  
mℓ のトルエンで 5 回洗浄した。ついでパウダーは 80℃で減圧乾燥した。得られたパウダーは 28g であり、  
<sup>13</sup>C-NMR によればシンジオタクチックペンタッド分率は 0.902、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度  
20       η は 0.88 であった。また MW/MN は 2.2 であった。これを重合体 A とした。

このパウダーを 250℃でプレス成型し 1 mm のシートを作製した後、20℃まで 5 分で冷却し、次いで 140℃



入れイソプロピル（シクロペンタジエニル-1-フルオ  
レニル）ジルコニウムジクロリド10mgと重合度約15の  
メチルアルミノキサン1.34gを30℃で圧入した。30℃  
で1時間攪拌しついで未反応のプロピレンをバージし  
5 た後、80℃で減圧乾燥してシンジオタクチックポリブ  
ロピレン68gを得た。このポリプロピレンをヘキサン  
500mlに分散し30℃で濾過し、さらに500mlのヘキサ  
ンで3回洗浄した。80℃で減圧乾燥したところ49gの  
パウダーを得た。これを重合体Bとした。

10 このパウダーの $^{13}\text{C}$ -NMRによるシンジオタクチック  
ペンタッド分率は0.914であった。また $MW/MN$ は2.1  
であった。実施例1と同様に成形し熱処理を行い物性  
を測定した結果を第1表に示した。

融点は141.3℃でありピークは1本であった。

#### 15 比較例 2

加熱処理をすることなく実施例3と同様にして得ら  
れたシートの物性を第1表に示した。また、融点は  
126℃と139℃の2本のピークが観察された。

#### 実施例 4

20 実施例1で得たパウダーに対し1/1000重量比のタル  
クを加え250℃でプレス成型し1mmのシートを作製  
し、ついでシートを2分で135℃に冷却し135℃で2  
時間加熱処理して、ついで10分で30℃に冷却して同様  
に物性を測定し、結果を第1表に示した。

示差走査熱量計で測定した融点は152.1℃であった。

### 比較例 3

135℃で加熱処理することなく135℃から3分で30℃に冷却した他は実施例4と同様にして得られたシートの物性を第1表に示した。示差走査熱量計で測定した融点は139.4℃と146℃の2本のピークであった。

### 実施例 5

造核剤として安息香酸のアルミニウム塩を用い、加熱処理温度を140℃とした他は実施例4と同様にして得られたシートの物性を第1表に示した。示差走査熱量計で測定した融点は153.5℃でピークは1本であった。

### 実施例 6

実施例3のパウダーを用い造核剤としてキナクリドンを1/100000用いた他は実施例3と同様に成形し加熱処理して物性を測定した結果を第1表に示した。

また示差走査熱量計で測定した融点は154.5℃でピークは1本であった。

### 比較例 4

実施例6において加熱処理することなく物性を測定し、結果を第1表に示した。

また融点は146.5℃と136.5℃の2本のピークであった。

## 実施例 7

常法にしたがって合成したイソプロピルシクロペン  
タジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ハ  
フニウム（ジルコニウムを5 wt%含有する。）と反応  
5 し再結晶することで得たイソプロピル（シクロペンタ  
ジエニル-1-フルオレニル）ハフニウムジクロリド  
0.1gと同様の方法で合成したイソプロピル（シクロペ  
ンタジエニル-1-フルオレニル）ジルコニウムジクロ  
リド0.1g、東洋アクゾ(株)メチルアミノキサン（重合度  
10 16.1）30gを用い、内容積 200ℓのオートクレーブで  
トルエン80ℓを加え、重合圧力3 kg/cm<sup>2</sup>-G、20℃で  
2時間重合し、ついでメタノールとアセト酢酸メチル  
で脱灰処理し塩酸水溶液で洗浄し、ついで濾過して  
4.6 kgのシンジオタクチックポリプロピレンを得た。  
15 これを重合体Cとした。

このポリプロピレンは<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタ  
クチックペンタッド分率は0.904であり、135℃テト  
ラリン溶液で測定した極限粘度は1.68、1,2,4-トリク  
ロロベンゼンで測定したMW/MNは5.2であった。

20 このポリプロピレンにフェノール系の酸化防止剤を  
0.1 wt%加え、押出機で造粒し、ついで200℃で溶融  
プレスして1 mmのシートにし、3分で30℃に冷却した  
のち、この成形体をさらに130℃に制御した電気炉に  
入れ30分間加熱処理し、3分で30℃に冷却したとこ



ろ、成形体の物性は第1表に示すように引張降伏強度、曲げ剛性度が向上していた。

また、示差走査熱量計で測定した融点は148.5℃でありピークは1本であった。

#### 5 比較例 5

実施例7において、プレスシートを加熱処理することなく物性を測定し、結果を第1表に示した。

また融点は123.5℃と148.5℃でありピークは2本であった。

#### 10 実施例 8

重合の際にヘキサン-1を共存させてヘキサン含量6 wt%の共重合体を得た。この共重合体は<sup>13</sup>C-NMRによれば20.2ppmのピーク強度がプロピレン単位のメチル基の全ピーク強度の0.68と実質的にシンジオタクチックな構造であった。また、MW/MNは4.55であった。これを重合体Dとした。

同様にしてシートを作製し110℃で2時間加熱処理し10秒で30℃に冷却して物性を測定し、結果を第1表に示した。

20 また、示差走査熱量計で測定した融点は136.2℃でありピークは1本であった。

#### 比較例 6

実施例8において、プレスシートを加熱処理することなく得られたシートの物性を測定し、結果を第1表

に示した。

また示差走査熱量計で測定した融点は120.3℃と132.0℃でありピークは2本であった。

#### 実施例 9

5 実施例 7 で得たシンジオタクチックポリプロピレン  
90重量部に対し市販のアイソタクチックポリプロピレン  
(アイソタクチックペンタド分率0.962、極限粘度  
 $\eta$  1.62) 10 重量部を混合した他は実施例 1 と同様にし  
た。混合物のMW/MNは7.5であった。これを重合体 E  
10 とした。

このパウダーを用い実施例 7 と同様に成形し冷却し  
たのち、成形したシートを145℃に制御した電気炉に  
入れ30分間加熱処理し3分で30℃に冷却したところ成  
形体の物性は第1表に示したように、引張降伏強度、  
15 曲げ剛性度が向上していた。

また示差走査熱量計で測定した融点は152.3℃と  
162.4℃に観測され、シンジオタクチックポリプロピ  
レンに帰属されるピークは152.3℃の1本であった。  
この162.4℃はアイソタクチックポリプロピレンの融  
20 点を示すものである。

#### 比較例 7

実施例 9 において、プレスシートを加熱処理するこ  
となく物性を測定し、結果を第1表に示した。

また示差走査熱量計で測定した融点は128.2℃、

148.7 °C、162.2 °Cの3本であり、シンジオタクチックポリプロピレンに帰属されるピークは128.2 °Cと148.7 °Cの2本であった。この162.2 °Cのピークはアイソタクチックポリプロピレンの融点を示すものである。

| 重合体   | 造核剤 | 重量比      | 熱度<br>(°C) | 処理時間<br>(分) | 曲げ度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 伸び<br>(%) | アイソット衝撃<br>強度 kgcm/cm <sup>2</sup><br>(23°C) (-10°C) | 融点<br>(°C)   | ビ- |
|-------|-----|----------|------------|-------------|------------------------------|-------------------------------|-----------|--|--------------|----|
| 実施例 1 | A   | -        | 140        | 15          | 5900                         | 257                           | 257       | 14.1 2.3   | 148          | 1  |
| 比較例 1 | A   | -        | -          | -           | 4700                         | 204                           | 740       | 14.1 2.1   | 132, 146     | 2  |
| 実施例 2 | A   | -        | 125        | 60          | 5500                         | 248                           | 450       | 14.2 2.7   | 146          | 1  |
| 実施例 3 | B   | -        | 140        | 15          | 5300                         | 240                           | 620       | 18.5 3.1   | 141.3        | 1  |
| 比較例 2 | B   | -        | -          | -           | 4900                         | 223                           | 785       | 18.5 2.7   | 126, 139     | 2  |
| 実施例 4 | A   | 1/1000   | 135        | 120         | 6800                         | 265                           | 380       | 14.5 2.5   | 152.1        | 1  |
| 比較例 3 | A   | 1/1000   | -          | -           | 6100                         | 255                           | 517       | 14.2 2.3   | 139.4, 146   | 2  |
| 実施例 5 | A   | 1/1000   | 140        | 120         | 6900                         | 268                           | 380       | 14.4 2.4   | 153.5        | 1  |
| 実施例 6 | B   | 1/100000 | 140        | 15          | 6400                         | 274                           | 420       | 38.2 3.7   | 154.5        | 1  |
| 比較例 4 | B   | 1/100000 | -          | -           | 6000                         | 258                           | 540       | 38.0 3.6   | 146.5, 136.5 | 2  |
| 実施例 7 | C   | -        | 130        | 30          | 5800                         | 255                           | 430       | 28.0 3.6   | 148.5        | 1  |
| 比較例 5 | C   | -        | -          | -           | 5250                         | 210                           | 420       | 12.7 3.6   | 123.5, 148.5 | 1  |
| 実施例 8 | D   | -        | 110        | 120         | 5150                         | 230                           | 510       | 38.0 3.3   | 136.2        | 1  |
| 比較例 6 | D   | -        | -          | -           | 5100                         | 210                           | 460       | 18.5 3.7   | 120.3, 132.0 | 2  |
| 実施例 9 | E   | -        | 145        | 30          | 7900                         | 295                           | 450       | 15.4 3.1   | 152.3        | 1  |
| 比較例 7 | E   | -        | -          | -           | 7300                         | 268                           | 640       | 13.3 2.8   | 128.2, 148.7 |    |

## 請 求 の 範 囲

1. 実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体、またはそれらと少量の実質的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの混合物を加熱溶融成形した後、加熱処理することにより示差走査熱分析法によって $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温して測定したシンジオタクチック構造のポリプロピレンに帰属される融点を実質的に単一ピークである成形体。  
5
2. 結晶化核剤を含有してなる請求の範囲第1項記載の成形体。  
10
3. 実質的にシンジオタクチック構造であるプロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の他のオレフィンとの共重合体、またはそれらと少量の実質的にアイソタクチック構造であるポリプロピレンとの混合物を加熱溶融成形した後、加熱処理することを特徴とするシンジオタクチックポリプロピレン成形体の製造方法。  
15
4. 加熱処理を、示差走査熱分析法によって $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温して成形物を測定した時シンジオタクチック構造のポリプロピレンに帰属される融点を実質的に単一ピークとなるように行う請求の範囲第3項記載の製造方法。  
20

5. 加熱処理を、成形物の融点より 1 ～ 5 °C 低い温度で 1 分 ～ 5 時間行う請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
6. 加熱熔融成形したのち成形物を 80 °C 以下に冷却し  
5 次いで 90 °C ～ 165 °C の温度で数秒 ～ 180 分加熱処理する請求の範囲第 5 項記載の製造方法。
7. 加熱熔融成形したのち成形物を 80 °C 以下に冷却し  
次いで 100 °C ～ 165 °C の温度で数十秒 ～ 180 分加熱処理する請求の範囲第 6 項記載の製造方法。
- 10 8. 加熱熔融成形したのち成形物を 80 °C 以下に冷却し  
または冷却することなく 100 °C ～ 165 °C の温度で数分 ～ 180 分加熱処理する請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
- 15 9. 用いられる他のオレフィンが炭素数 4 ～ 20 を有する、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1 およびオクタデセン-1 などの直鎖状  $\alpha$ -オレフィン、または 3-メチル  
20 ブテン-1、4-メチルペンテン-1、4,4-ジメチルペンテン-1 等の分岐状  $\alpha$ -オレフィンから選ばれたものである請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
10. 単独重合体または共重合体が一段重合により得られたものであり、ゲルパーミエーションクロマトグ

ラフィにより 135 °C で測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が 1.5 ~ 3.5 の範囲である請求の範囲第 3 項記載の製造方法。

- 5 11. 単独重合体または共重合体が、2 種以上の遷移金属化合物を用いて重合するか、あるいは平均分子量の異なるものを 2 種以上混合して得られたものであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより 135 °C で測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が 3.5 ~ 15 の範囲である請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
- 10 12. プロピレンに対する他のオレフィンの共重合割合が 20 wt % 以下である範囲である請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
- 15 13. 重合体の分子量が、135 °C のテトラリン溶液で測定した極限粘度として 0.1 ~ 10 の範囲である請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
14. アイソタクチック構造であるポリプロピレンの混合量が 40 重量 % 以下である請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
- 20 15. 混合物が更に結晶化核剤を含むものである請求の範囲第 3 項記載の製造方法。
16. 核剤の添加量が混合物総量に対して 0.001 ~ 1 wt % の範囲である請求の範囲第 14 項記載の製造方法。
17. 核剤がタルク、安息香酸アルミニウム塩およびキ

ナクリドンからなる群から選ばれたものである請求  
の範囲第14項記載の製造方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00495

|   |  |                                     |
|---|--|-------------------------------------|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>   |  |                                     |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC   |  |                                     |
| Int. Cl <sup>5</sup>  | C08J5/00   |                                     |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>  |  |                                     |
| Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>   |  |                                     |
| Classification System   | Classification Symbols   |                                     |
| IPC   | C08J5/00   |                                     |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>   |  |                                     |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>  |  |                                     |
| Category *  | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>                                       | Relevant to Claim No. <sup>13</sup> |
| A   | JP, A, 62-198440 (Mitsubishi Kasei Corp.),<br>2 September 1987 (02. 09. 87),<br>(Family: none)   | 1 - 17                              |
| A   | JP, A, 60-28442 (Mitsui Petrochemical<br>Industries, Ltd.),<br>13 February 1985 (13. 02. 85)<br>& EP, A, 139892 & US, A, 4546150<br>& CA, A, 1239723 | 1 - 17                              |
| A   | JP, A, 58-145747 (Mitsui Toatsu<br>Chemicals, Inc.),<br>30 August 1983 (30. 08. 83),<br>(Family: none)   | 1 - 17                              |
| A   | JP, A, 58-104906 (Chisso Corp.),<br>22 June 1983 (22. 06. 83)<br>& DE, A, 3246447 & GB, A, 2114581<br>& CA, A, 1193398                               | 1 - 17                              |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |  |                                     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>  |  |                                     |
| Date of the Actual Completion of the International Search   | Date of Mailing of this International Search Report  |                                     |
| June 22, 1990 (22. 06. 90)  | July 9, 1990 (09. 07. 90)  |                                     |
| International Searching Authority   | Signature of Authorized Officer  |                                     |
| Japanese Patent Office  |  |                                     |

|   |  |             |
|---|--|-------------|
| I. 発明の属する分野の分類  |  |             |
| 国際特許分類 (IPC) Int. Cl.<br>C 08 J 5 / 00  |  |             |
| II. 国際調査を行った分野  |  |             |
| 調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料   |  |             |
| 分 類 体 系   | 分 類 記 号  |             |
| IPC   | C 08 J 5 / 00  |             |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの   |  |             |
| III. 関連する技術に関する文献   |  |             |
| 引用文献の<br>カテゴリー ※  | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 請求の範囲の番号    |
| A   | JP, A, 62-198440 (三菱化成工業株式会社),<br>2. 9月. 1987 (02. 09. 87), (ファミリーなし)  | 1-17        |
| A   | JP, A, 60-28442 (三井石油化学工業株式会社),<br>13. 2月. 1985 (13. 02. 85)<br>& EP, A, 139892 & US, A, 4546150<br>& CA, A, 1239723 | 1-17        |
| A   | JP, A, 58-145747 (三井東圧化学株式会社),<br>30. 8月. 1983 (30. 08. 83), (ファミリーなし)   | 1-17        |
| A   | JP, A, 58-104906 (チッソ株式会社),<br>22. 6月. 1983 (22. 06. 83)<br>& DE, A, 3246447 & GB, A, 2114581<br>& CA, A, 1193398    | 1-17        |
| <p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p> |  |             |
| IV. 認 証   |  |             |
| 国際調査を完了した日  | 国際調査報告の発送日   |             |
| 22. 06. 90  | 09.07.90   |             |
| 国際調査機関  | 権限のある職員  | 4 F 8 5 1 7 |
| 日本国特許庁 (ISA/JP)   | 特許庁審査官   | 今 村 玲 英 子 ® |